



HEAT-RESISTANT RESIN COMPOSITION

Patent Number: JP61043643
Publication date: 1986-03-03
Inventor(s): OTANI IKUJI; others: 02
Applicant(s):: ASAHI CHEM IND CO LTD
Requested Patent: ☐ JP61043643
Application Number: JP19840166008 19840808
Priority Number(s):
IPC Classification: C08L25/08
EC Classification:
Equivalents: JP1417178C, JP62025699B

Abstract

PURPOSE:A composition to provide colorless and transparent molded article having improved mechanical strength and heat resistance free from cracking, obtained by blending SMAA resin with a specific methyl methacrylate-containing copolymer and an aromatic vinyl compound/conjugated diene compound copolymer.

CONSTITUTION:(A) 40-98wt% copolymer consisting of 70-97wt% aromatic vinyl compound unit and 3-30wt% methacrylic acid unit is blended with (B) 1- 40wt% copolymer consisting of a methyl methacrylate unit and an alkyl acrylate unit and/or an aromatic vinyl compound unit, and (C) 1-20wt% copolymer consisting of 60-95wt% aromatic vinyl compound polymer block and a conjugated compound polymer block. Styrene is used as the aromatic vinyl compound of the component A. MS resin, etc. is used as the component B. Butadiene is used as the conjugated diene of the component C.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑫ 公開特許公報(A) 昭61-43643

⑬ Int.Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 昭和61年(1986)3月3日
 C 08 L 25/08 7602-4J
 //(C 08 L 25/08 7142-4J
 33:12 6681-4J 審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)
 53:02)

⑮ 発明の名称 耐熱性樹脂組成物

⑯ 特 願 昭59-166008

⑰ 出 願 昭59(1984)8月8日

⑱ 発 明 者 大 谷 郁 二 川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内
 ⑲ 発 明 者 大 内 健 治 川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内
 ⑲ 発 明 者 三 浦 順 一 川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内
 ⑳ 出 願 人 旭化成工業株式会社 大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
 ㉑ 代 理 人 弁理士 阿 形 明

明 細 書

1. 発明の名称 耐熱性樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

1 (A) 芳香族ビニル化合物単位70～97重量%とメタクリル酸単位3～30重量%とから成る共重合体。(B) メタクリル酸メチル単位と、アクリル酸アルキル単位又は芳香族ビニル化合物単位若しくはその両方の単位とから成る共重合体及び(C) 芳香族ビニル化合物の重合体ブロックと共役ジエン化合物の重合体ブロックとから成り、かつ該芳香族ビニル化合物の重合体ブロックの含有量が60～95重量%である共重合体を含有して成る組成物であつて、(A)成分、(B)成分及び(C)成分の含有量がそれらの成分の合計量に基づき、それぞれ40～98重量%、1～40重量%及び1～20重量%であることを特徴とする耐熱性樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は樹脂組成物、さらに詳しくいえば、無色透明であり、かつ機械的強度及び耐熱性に優れた樹脂組成物に関するものである。

近年、電子レンジ内食器、弱電部品あるいは医療器具などの用途において、優れた耐熱性と機械的強度及び耐熱水白化性を有し、その上無色透明でかつ安価な樹脂に対する要求が特に強くなりつつある。

従来の技術

ところで、射出成形が容易な樹脂の中で、無色透明であり、かつ耐熱性に優れ、しかも安価に供給できる樹脂としては、スチレン-無水マレイン酸共重合体があり、このものはすでに市販されているが、100℃以上の熱水中で白化するという欠点を有している。

他方、スチレン-メタクリル酸共重合体(以下SMAA樹脂と略す)は100℃の熱水中で処理して

も白化しない透明な耐熱樹脂で、安価に供給することが可能であり、その製法や性状について種々開示されている(米特許第3035033号明細書、特開昭56-161409号公報)。しかしながら、このSMAA樹脂はその射出成形品において極めて容易にクラックが発生しやすい[高分子化学, 28, 883, (1969)]ことから、現在まだ商品化されるに至っていない。また、このようなクラック発生を改良したSMAA樹脂組成物が提案(特開昭58-96641号公報)されているが、このものについても、クラック発生に関しては必ずしも十分に満足しうるものではない。本発明者らは、先にSMAA樹脂がメタクリル酸メチル系の共重合体と極めて良好にブレンドでき、その結果機械的強度も大きく改善しうることを見出した(特開昭56-98251号公報)。しかしながら、このブレンドによる方法においても、クラック発生を防止することは不可能であつた。

このように、SMAA樹脂は安価に供給が可能であるものの、これまで十分に満足しうる性能を有

するものが見出されていない。

発明が解決しようとする問題点

本発明者らは、このような事情に鑑み、該SMAA樹脂の特性を生かし、かつ前記欠点を改善して、機械的強度及び耐熱性に優れ、その上クラックが発生しない成形品を供給しうる無色透明な樹脂組成物を提供すべく鋭意研究を重ねた結果、芳香族ビニル化合物単位とメタクリル酸単位とから成る共重合体に、メタクリル酸メチル単位を含有する特定の共重合体及び芳香族ビニル化合物の重合体ブロックと共役ジエン化合物の重合体ブロックから成る共重合体を組み合わせる樹脂組成物がその目的に適合しうることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至つた。

問題点を解決するための手段

すなわち、本発明は、(A)芳香族ビニル化合物単位70~97重量%とメタクリル酸単位3~30重量%とから成る共重合体、(B)メタクリル酸メチル単位と、アクリル酸アルキル単位又は芳香族ビニル化合物単位若しくはその両方の単位とから成

る共重合体及び(イ)芳香族ビニル化合物の重合体ブロックと共役ジエン化合物の重合体ブロックとから成り、かつ該芳香族ビニル化合物の重合体ブロックの含有量が60~95重量%である共重合体を含有して成る組成物であつて、(A)成分、(B)成分及び(イ)成分の含有量がそれらの成分の合計量に基づき、それぞれ40~98重量%、1~40重量%及び1~20重量%であることを特徴とする耐熱性樹脂組成物を提供するのである。

本発明の樹脂組成物において主成分として用いる(A)成分の共重合体は、芳香族ビニル化合物単位70~97重量%とメタクリル酸単位3~30重量%とから成るカルボン酸遊離を有するもので、耐熱性が著しく高められたものである。メタクリル酸単位の含有量が3重量%未満のものは、耐熱性の向上が十分でなく、かつ(B)成分の共重合体との相溶性が低下し、また30重量%を超えるものは熱安定性が低下し、かつ熔融流動性が著しく低下する。前記芳香族ビニル化合物単位としては、例えばステレン、ジメチルステレン、p-メチル

ステレン、ジメチルステレン、p-tert-ブチルステレン、クロロステレンなどの単位が挙げられるが、特にステレン単位が好ましい。

本発明の樹脂組成物において(B)成分として用いる共重合体は、メタクリル酸メチル単位と、アクリル酸アルキル単位又は芳香族ビニル化合物単位若しくはその両方の単位とから成り、このものを含有させることにより、該樹脂組成物の機械的強度が向上する。このような共重合体としては、通常メタクリル酸メチル単位30~99.5重量%、芳香族ビニル化合物単位0~70重量%及びアクリル酸アルキル単位0~20重量%から成るものが用いられる。この共重合体において、アクリル酸アルキル単位の含有量が20重量%を超えると該共重合体の耐熱性が低下し、また、芳香族ビニル化合物単位の含有量が70重量%を超えると該共重合体の機械的強度が低下し、いずれの場合も樹脂組成物に対して好ましくない。好ましい共重合体は、メタクリル酸メチル単位80~99.5重量%及びアクリル酸アルキル単位0.5~20重量%か

ら成るメタクリル酸メチル-アクリル酸アルキル共重合体であり、このものはポリメタクリル酸メチル(PMMA)として市販されている。

側成分共重合体のもう一つの好ましい例としては、メタクリル酸メチル単位30~95重量%及び芳香族ビニル化合物単位5~70重量%から成るメタクリル酸メチル-芳香族ビニル化合物共重合体が挙げられる。この共重合体の中で芳香族ビニル化合物単位がスチレン単位であるものはMS樹脂としてよく知られている。

さらに、側成分共重合体の別の好ましい例としては、メタクリル酸メチル単位30~98.9重量%、アクリル酸アルキル単位0.1~10重量%及び芳香族ビニル化合物単位1~60重量%から成るメタクリル酸メチル-アクリル酸アルキル-芳香族ビニル化合物の三元系共重合体が挙げられる。

これらの共重合体におけるアクリル酸アルキル単位としては、アクリル酸メチル単位又はアクリル酸エチル単位が最も一般的であるが、炭素数3以上のアルキル基を有するアクリル酸エステル単

位でもよい。

本発明の樹脂組成物において側成分として用いる共重合体は、芳香族ビニル化合物の重合体ブロックと共役ジエン化合物の重合体ブロックから成るもので、耐衝撃性を有し、このものを含有させることにより、該樹脂組成物にタフネスが付与される。このブロック共重合体の単量体成分である芳香族ビニル化合物としては、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、 p -メチルスチレンなどが挙げられるが、スチレンが最も一般的である。該共重合体における前記芳香族ビニル化合物の重合体ブロックの含有量は60~95重量%の範囲である。この含有量が60重量%未満では、側成分共重合体及び側成分共重合体との相溶性が低下し、一方95重量%を超えると共重合体の耐衝撃性が低下し、該樹脂組成物におけるクラック発生を防止する作用がなくなる。また、この共重合体の他の単量体成分である共役ジエン化合物としては、ブタジエンが最も好ましい。

本発明の樹脂組成物において、主要部を構成す

る共重合体は側成分の共重合体であつて、このものは該樹脂組成物に対して耐熱性を付与する役割を果たしている。一方、側成分と側成分の共重合体は強度を付与するものであつて、両共重合体とも該樹脂組成物の必須成分である。すなわち側成分と側成分、又は側成分と側成分との組合せでは、透明性を維持し、同時にクラック発生を抑制することは不可能であり、側成分、側成分及び側成分の3種の共重合体を混合することにより、はじめてクラックの発生しない好ましい透明な耐熱樹脂が得られる。

本発明の樹脂組成物においては、側成分及び側成分の共重合体の含有量が該樹脂組成物の強度を補強するために必要である。側成分共重合体の含有量は、側成分、側成分及び側成分の和の重量に基づき1~40重量%、好ましくは5~35重量%の範囲であり、側成分共重合体の含有量は1~20重量%、好ましくは5~15重量%の範囲である。側成分の含有量又は側成分の含有量が1重量%未満では該樹脂組成物の強度は補強されず、

クラックが発生し、一方、側成分の含有量が40重量%を超えるか又は側成分が20重量%を超えると該樹脂組成物の耐熱性は急激に低下する。したがつて、側成分共重合体の含有量は、側成分、側成分及び側成分の和の重量に基づき40~98重量%の範囲となる。

本発明の樹脂組成物には、通常滑剤としてステアリン酸で代表される高級脂肪酸、ステアリン酸亜鉛で代表される高級脂肪酸金属塩、高級脂肪酸のモノ、ジ、トリグリセリド、高級脂肪酸アミドなどが、該樹脂組成物に対して0.001~5重量%の範囲で添加される。また、必要に応じて、ミネラルオイルや鉱油、セバチン酸ジオクチルで代表される可塑剤などを0.01~5重量%の範囲で添加してもよい。さらに側成分共重合体の熱履歴による分子間脱水によつて、分子間無水物が生成するのを抑止するために、2-エチルヘキシルアルコール、ドデシルアルコール、ステアリルアルコールなどの高級脂肪酸アルコールを0.001~5重量%の範囲で添加してもよい。

本発明の樹脂組成物における各共重合体の分離定量については、種々の方法を用いることができるが、代表的なものとして次の方法が用いられる。すなわち、まずトルエン-シクロヘキサン混合溶媒を用いて回成分を可溶分として分離する。この分離された回成分共重合体は赤外分光光度計で組成を確認する。次に分離後の回成分及び回成分をメチルエチルケトンに溶解したのち、温度0℃で水酸化カリウム水溶液を用いて処理し、回成分共重合体をカリウム塩として分離する。次いで酸性条件下で該共重合体を回収して、その重量を確認後、赤外分光光度計で該共重合体の成分の確認を行う。最後に回成分共重合体を定量し、熱分解ガスクロマトグラフィーを用いて、共重合体中のメタクリル酸メチル単位、アクリル酸アルキル単位、芳香族ビニル化合物単位の含有量を定量する。

また、回成分と回成分の共重合体の製造については、通常のラジカル共重合法がすべて使用でき、一方回成分の共重合体については、有機リチウム系の触媒を用いて行うアニオン重合法で製造する

ンダー温度を230~260℃内で、金型温度60℃とし、ショット・ショット・ポイント+5kg/cm²が常に50kg/cm²となるような射出圧で成形したもの。）

試験法：オリーブ油を塗布し、室温で放置、観察する。

また、回成分共重合体としては、次に示す公知の樹脂を用いた。

共重合体(例) 1 PMMA

メタクリル酸メチル単位98.5重量%及びアクリル酸メチル単位1.5重量%から成り、流動指数(MFR) (230℃、3.8kg荷重)が1.9g/10分のPMMA。

共重合体(例) 2 MS樹脂

メタクリル酸メチル単位65重量%及びステレン単位35重量%から成り、MFR(230℃、3.8kg荷重)が4.2g/10分、溶液粘度が6.3センチポイズのMS樹脂。

合成例 1 共重合体(W-1) SMAA樹脂の合成

ステレン75.2重量%、メタクリル酸4.8重量

とができる。

発明の効果

本発明の樹脂組成物は、無色透明であつて機械的強度及び耐熱性に優れ、その上クラックが発生しない成形品を供給することができ、電子レンジ内食器、弱電部品、医療器具などに好適に用いられる。

実施例

次に実施例によつて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によつて何ら限定されるものではない。

なお、各物性の測定法は次のとおりである。

- (1) ビカツト軟化温度：ASTM-D 1525
- (2) 曲げ強さ及び曲げたわみ量：ASTM-D 790
- (3) MFR：230℃、3.8kg荷重
- (4) 無色透明性：射出成形で厚さ3mmの試験片を作成し、肉眼で観察した。
- (5) クラック発生試験

試験片：形状がダンベル型標準ASTM引張試験片

(インライン型射出成形機を用い、シリ

ンダー温度を230~260℃内で、金型温度60℃とし、ショット・ショット・ポイント+5kg/cm²が常に50kg/cm²となるような射出圧で成形したもの。）

多、エチルベンゼン20重量%を調合液とし、重合開始剤として1,1-ジ-tert-ブチルパーオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサンを用いた。この調合液を1L/hrの速度で連続して、内容積2Lのジャケット付完全混合反応器に供給し重合を行つた。重合温度は136℃であつた。重合反応液を連続して取り出し、未反応物脱気装置に供給した。得られたポリマーは無色透明で、このポリマーの中和滴定による組成分析の結果、ステレン単位92重量%、メタクリル酸単位8重量%であつた。MFRを測定したところ5.2g/10分(230℃、3.8kg荷重)であつた。

合成例 2 共重合体(W-2) SMAA樹脂の合成

5Lのステンレス製のオートクレーブへ以下の成分を供給した。

ステレン	1352g
メタクリル酸	338g
水	1.7kg
ヒドロキシセルローズ	1.5g
ラウリルメルカプタン	9.0g

アゾジイソブチロニトリル

4.5g

この混合液を窒素雰囲気下に、激しくかきまぜて75℃に加熱した。1時間後、温度を98℃に上げ2.5時間かきまぜ、反応を完結した。ついで生成物を冷却、遠心分離し、水洗し、70℃で乾燥した。得られたビーズ状のポリマーは無色透明で、このポリマーの中和滴定による組成分析の結果、メタアクリル酸単位は19重量%であり、ステレン単位は81重量%であった。MFRを測定したところ、0.9g/10分(230℃、3.8kg荷重)であった。

合成例3 共重合体(C)ステレン-ブタジエンブロック共重合体の合成

芳香族ビニル化合物としてステレンを、共役ジエン化合物として1,3-ブタジエンを用い、ローヘキサン、シクロヘキサン又はベンゼン中でブチリチウムを重合開始剤として重合を行う公知の方法によつて、ステレン単位から成る少なくとも1個の重合体ブロックと、共役ジエン化合物単位から成る少なくとも1個の重合体ブロックとを有

する共重合体(C-1及びC-2)を得た。これらの共重合体の特徴を第1表に示す。

第 1 表

共重合体 共重合体の特徴	(C-1)	(C-2)
ステレン単位(重量%)	70	80
1,3-ブタジエン単位(重量%)	30	20
共重合体全体の分子量	10×10^4	12×10^4

実施例1~8、比較例1~5

第2表に示すような割合で各共重合体を用い、二軸押出機により混練押出しを行い、ペレット状混合物を得た。このペレット状混合物は射出成形機を用いて試験片に成形し、ヒカット軟化温度、曲げ強さ、曲げたわみ量を測定し、さらにクラック発生の有無及び無色透明性について観察した。その結果を第2表に示す。

第 2 表

各共重合体の 配合率 (重量%)	比 較 例					実 施 例					クラック発生の有無 無色透明性
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	
(A)-1	100	79	68	95	85	78	75	71	63	67	無色透明
(B)-1	0	21	0	0	0	20	20	19	17	0	
(B)-2	0	0	32	0	0	0	0	0	0	31	
(C)-1	0	0	0	5	15	2	5	10	20	2	
ヒカント軟化温度(℃)	127	126	124	127	125	126	126	126	124	125	無色透明
曲げ強さ (kg/cm ²)	800	890	900	780	710	900	950	1100	910	900	
曲げたわみ量 (mm)	6.1	7.8	7.8	6.8	10	12	16	20	20	11	
							以上	以上	以上	以上	

比較例6~9

第3表に示すように共重合体(C)の含有割合を変え、実施例1~8と同じ方法でペレット状混合物を得たのち、試験片に成形して、各特性を求めた。その結果を実施例1、4、5、8及び比較例1の結果とともに第3表に示す。

第 3 表

	比較例 6	実施例 1	実施例 4	比較例 7	比較例 8	実施例 5	実施例 8	比較例 9	比較例 1
各共重合体の混合率 (重量%)									
(A)-1	79	78	63	59	68	67	55	51	100
(B)-1	20.5	20	17	16	0	0	0	0	0
(C)-2	0	0	0	0	31.5	31	25	24	0
(C)-1	0.5	2	20	25	0.5	2	20	25	0
ビカント軟化温度(℃)	126	126	124	119	126	125	124	117	127
曲げ強さ (kg/cm ²)	800	900	910	800	810	900	900	810	800
曲げたわみ量 (mm)	7.0	12	20以上	20以上	6.9	11	20以上	20以上	6.1
クラック発生の有無	有	無	無	無	有	無	無	無	有

第2表、第3表、第4表から分るように、本発明の樹脂組成物は無色透明で耐熱性に優れており、さらにタフネスが付与され、クラックの発生しない総合的に優れたものである。

特許出願人 旭化成工業株式会社

代理人 阿 形 明

実施例9～12、比較例10

第4表に示すように、共重合体(A)及び共重合体(B)の種類を変え、実施例1～8と同じ方法でペレット状混合物を得たのち、試験片に成形して各特性を求めた。その結果を比較例1の結果とともに第4表に示す。

第 4 表

	比較例 1	実施例 9	実施例 10	比較例 10	実施例 11	実施例 12
各共重合体の混合率 (重量%)						
(A)-1	100	86	82	0	0	0
(A)-2	0	0	0	100	85	81
(B)-1	0	9	8	0	10	9
(C)-1	0	0	0	0	5	10
(C)-2	0	5	10	0	0	0
ビカント軟化温度(℃)	127	127	126	147	146	145
曲げ強さ (kg/cm ²)	800	910	900	850	900	890
曲げたわみ量 (mm)	6.1	10	15	5.2	12	18
クラック発生の有無	有	無	無	有	無	無

(注) 熱水白化はいずれも無く、すべて無色透明である。